

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-112684

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		
C 0 8 F 210/00	M J R	9053-4 J		
C 0 8 K 3/22	K E C	7167-4 J		
3/36	K E F	7167-4 J		
C 0 8 L 21/00	K C X	8016-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平3-138913	(71)出願人	000004178 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成3年(1991)6月11日	(72)発明者	小笠原 昭二 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	服部 岩和 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72)発明者	勝又 秀夫 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 奥山 尚男 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン系共重合体ゴム組成物

(57)【要約】

【構成】 チーグラ-・ナツタ系触媒を用いてシリル基含有モノマーとオレフィン系モノマー、非共役ジエンを共重合して得られたシリル基含有オレフィン系共重合体に、特定のアルコール、アルコキシドを反応させ、得られた共重合体にさらに、シリカ系充填剤、酸化チタンを特定の割合で配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物。

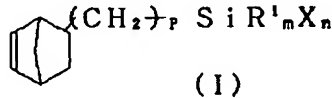
【効果】 従来の組成物にくらべ優れた引張特性を有し、かつ着色性にも優れる。

1

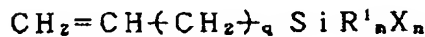
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる触媒を用いて、(a) オレフィン系モノマーを少なくとも二種類と、(b) 非共役ジエンと、(c)

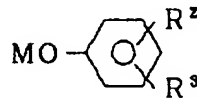
## 【化1】



および/または



(II)



(III)

(ただし、Mは水素原子、またはリチウム、ナトリウム、カリウムのいずれかのアルカリ金属、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は上記 $\text{R}^1$ と同様、もしくは水素原子、三級アミノ基を含有する炭素数1～20の炭化水素基、あるいは三級アミノ基である。また、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ の炭素数の合計は3以上である。)の一般式で示される化合物と反応させて得られた、結合シリル基含有不飽和化合物の含量が0.5～5.0重量%であるシリル基含有オレフィン系共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分100重量部に対して、(B)比表面積が160～350 $\text{m}^2/\text{g}$ であるシリカ系充填剤20～150重量部および(C)酸化チタン0～50重量部をそれぞれ配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、引張特性および着色性が良好なシリカ系充填剤および酸化チタンを配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、シリカ系充填剤を配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物においては、優れた引張特性を得るため、オレフィン系共重合体ゴムとして、シリカ系充填剤との反応性をもつシリル基を導入したものが用いられている。シリル基を導入したオレフィン系共重合体ゴムの製造法としては、特公昭44-22501号公報に

## 【化3】

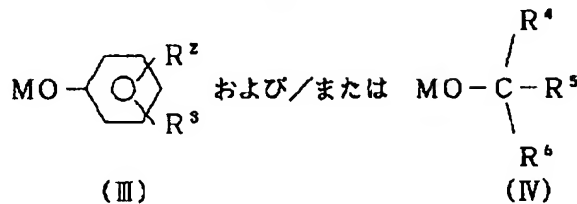
2

\* (ただし、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20の炭化水素基、Xは塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかのハロゲンであり、pは0～5の整数、qは1～20の整数、mは0～2の整数、nは1～3の整数である。また、 $m+n=3$ である。)の一般式で示されるシリル基含有不飽和化合物を共重合し、次いで、該共重合体を

## 【化2】

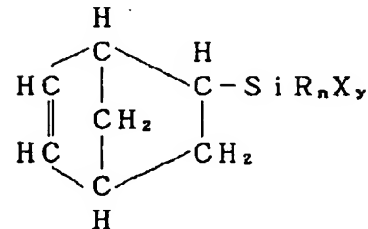
10

\*



(IV)

※



(ただしRは水素又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 有機基、Xはハロゲン、nは0～2の基数、yは1～3の整数であり、 $n+y$ は3に等しい。)を有するハロシランを共重合成分として使用することが記載されている。また、特公昭58-38443号公報には、一般式 $\text{R}_n \text{SiX}_{4-n}$ (ただし、Xは酸素含有基以外の高度に加水分解性の基であり、nは1～3の整数であり、Rは水素および置換あるいは置換していないアルキル、アリール、アルカール、アリールアルキルの環状あるいは複素状基から成る群より選ばれる基であり、R基の少なくとも一つは不飽和の炭素-炭素間結合を有する。)で表されるエチレン系不飽和オルガノシランを共重合成分として使用する製法が記載されている。また、シリカ系充填剤を配合したオレフィン系共重合体ゴムの着色を行う際、着色用顔料を直接添加すると、シリカ系充填剤を配合したオレフィン系共重合体ゴムの透明度が高いため、着色不良をおこす。そこで、着色不良を防止するために、白色顔料である酸化チタンをさらに添加することが知られている。

## 【0003】

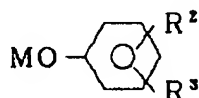
※ 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の技術によって製造されたシリル基含有オレフィン系共重合体においては、そのシリル基が高度な加水分解性を有

3

するため、大気中の水と反応し、加水分解され、シラノールとなり、容易に脱水縮合する。そのためシリカ系充填剤と反応する部分を失い、共重合体の引張特性の向上が見られない。シラノールの生成を防ぐため、シリル基中の加水分解性の官能基に低級アルコール、アミン、カルボン酸を反応させる試みもなされた。しかし、共重合体製造条件下では、反応によって生じた結合は不安定であり、安定な共重合体の製造ができない。また、この問題を解決するために、製造時に安定な結合を導入すると、シリカ系充填剤を配合して混練りする時に、シリル基とシリカ系充填剤との結合が形成されず、引張特性の向上がみられない。一方、シリカ系充填剤を配合したオレフィン系共重合体ゴムは、着色の際に酸化チタンを添加すると、着色性は良好になるものの、引張特性の低下がみられる。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、以上の課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、化4の一般式で示されるシリル基含有不飽和化合物を共重合したオレフィン系共重合体に化5の一般式で示されるアルコールまたはアルコキシドを反応させた共重合体が、製造時に安定で、しかもシリカ系充填剤配合時に優れた引張特性を示すことを見いだした。さらに、該共重合体を用いると、酸化チタンを配合した場合においても引張特性の低\*



(III)

(ただし、Mは水素原子、またはリチウム、ナトリウム、カリウムのいずれかのアルカリ金属、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ は上記 $R^1$ と同様、もしくは水素原子、三級アミノ基を含有する炭素数1~20の炭化水素基、あるいは三級アミノ基である。また、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ の炭素数の合計は3以上である。)の一般式で示される化合物と反応させて得られた結合シリル基含有不飽和化合物の含量が0.5~5.0重量%であるシリル基含有オレフィン系共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分100重量部に対して、比表面積が160~350 $m^2/g$ であるシリカ系充填剤を20~150重量部と酸化チタンを0~50重量部配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物を提供する。

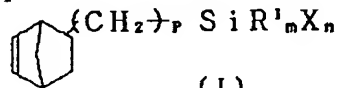
【0006】以下に本発明をさらに詳しく説明する。本発明において使用されるシリル基含有オレフィン系共重合体は、ゴム成分に、単独でもよいし、また他のゴムとブレンドして用いることもできる。しかし、このシリル基含有オレフィン系共重合体を20重量%以上含有することが必要である。20重量%未満では、シリカ補強に対して改良効果が認められない。

4

\*下が小さいことを見だし、本発明に到達したものである。

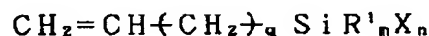
【0005】すなわち、本発明は、遷移金属化合物と有機金属化合物とからなる触媒を用いて、オレフィン系モノマーを少なくとも二種類と、非共役ジエンおよび、

【化4】



(I)

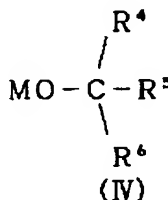
および/または



(II)

(ただし、 $R^1$ は炭素数1~20の炭化水素基、Xは塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかのハロゲンであり、pは0~5の整数、qは1~20の整数、mは0~2の整数、nは1~3の整数である。また、 $m+n=3$ である。)の一般式で示されるシリル基含有不飽和化合物を共重合し、次いで、該共重合体を

【化5】



(IV)

※【0007】また、本発明においてシリル基含有エチレン系共重合体を含むゴム成分に配合するシリカ系充填剤は、比表面積が160~350 $m^2/g$ 、好ましくは200~300 $m^2/g$ である。比表面積が160 $m^2/g$ 未満だと、シリル基との反応効率が悪く、引張強度の向上が小さい。比表面積が350 $m^2/g$ を越えると、シリカの細孔径が小さくなり、シリル基との反応性が劣り好ましくない。シリカ系充填剤としては、具体的にはニブシルVN3 (日本シリカ製)、カープレックス#67 (シオノギ製薬製)、シルトンA (水沢化学製) があげられる。シリカ系充填剤の配合量は、ゴム成分100重量部に対し20~150重量部、好ましくは30~70重量部である。シリカ系充填剤の配合量が20重量部未満だと物理特性の向上が小さく、また150重量部を超えると加工性に劣り好ましくない。本発明で用いる酸化チタンの配合量は、ゴム成分100重量部に対し0~50重量部、好ましくは5~20重量部である。50重量部を超えると加工性に劣り好ましくない。

【0008】本発明におけるオレフィン系共重合体を製造するのに用いる触媒は、遷移金属化合物と有機金属化

※50

5

合物から成るチーグラ-ナツタ系触媒である。遷移金属化合物としては、Ti、Zr、V、Crのハロゲン化合物が使用できるが、特に、TiまたはVの化合物が好ましい。有機金属化合物としては、Al、Mg、Li等のアルキル化合物、あるいはハロアルキル化合物が好ましい。

【0009】また、重合活性向上剤としてはトリクロル酢酸エチル、トリクロル酢酸ブチル、ジクロル酢酸等のハロゲン化酢酸エステル、1, 1, 2, 3, 3-ペンタクロルブテン酸ブチル、1, 1, 2, 3-テトラクロルブテン酸エチル等のハロゲン置換ブテン酸エステル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリクロルトルエン、ヘキサクロルブタジエン等のハロゲン含有有機化合物を添加することができる。本発明に用いられるオレフィン系モノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4, 4-ジメチルペンテン-1、5-メチルヘプテン-1、6-メチルヘプテン-1等があり、エチレンおよびプロピレン、またはエチレンおよびブテン-1を混合して用いることが好ましい。エチレンおよびプロピレンの好ましい組成比は、エチレン20~80モルに対しプロピレン80~20モルである。また、エチレンおよびブテン-1の好ましい組成比は、エチレン90~50モルに対しブテン-1が10~50モルである。一方、本発明に用いられる非共役ジエンとしてはエチリデンノルボルネン、プロペニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン等がある。

【0010】次に、本発明で用いられる化4の一般式で示されるシリル基含有不飽和モノマーとしては、例えば、5-トリクロルシリル-2-ノルボルネン、5-メチルジクロルシリル-2-ノルボルネン、5-ジメチルクロルシリル-2-ノルボルネン、2-(5-ノルボルネニル)エチルメチルジクロルシラン、2-(5-ノルボルネニル)エチルジメチルクロルシラン、2-(5-ノルボルネニル)プロピルメチルジクロルシラン、2-(5-ノルボルネニル)プロピルジメチルクロルシラン、2-(5-ノルボルネニル)ブチルメチルジクロルシラン、2-(5-ノルボルネニル)ブチルジメチルクロルシラン、(2-プロペニル)ジメチルクロルシラン、(2-プロペニル)メチルジクロルシラン、(3-ブテニル)ジメチルクロルシラン、(3-ブテニル)メチルジクロルシラン、(3-ブテニル)トリクロルシラン、(4-ペンテニル)ジメチルクロルシラン、(4-ペンテニル)メチルジクロルシラン、(4-ペンテニル)トリクロルシラン、(5-ヘキセニル)ジメチルクロルシラン、(5-ヘキセニル)メチルジクロルシラン、(5-ヘキセニル)トリクロルシラン、(6-ヘプテニル)ジメチルクロルシラン、(6-ヘプテニル)メ

6

チルジクロルシラン、(6-ヘプテニル)トリクロルシラン、(7-オクテニル)ジメチルクロルシラン、(7-オクテニル)メチルジクロルシラン、(7-オクテニル)トリクロルシラン等が挙げられる。化4の一般式で表される化合物としては、これらの化合物のうち、(5-ヘキセニル)ジメチルクロルシラン、(7-オクテニル)ジメチルクロルシラン、5-メチルジクロルシリル-2-ノルボルネン、5-ジメチルクロルシリル-2-ノルボルネン、2-(5-ノルボルネニル)エチルジメチルクロルシラン等が特に好ましい。

【0011】さらに本発明で用いられる化5の一般式で示されるアルコールとしては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、3-ジメチルアミノフェノール、4-ジエチルアミノフェノール、3-ジエチルアミノフェノール、4-ジエチルアミノフェノール、3-ジメチルアミノメチルフェノール、3-ジエチルアミノメチルフェノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ペンタノール、6-ジエチルアミノ-2-ヘキサノール、6-ジメチルアミノ-2-ヘキサノール、5-ジエチルアミノ-2-ペンタノール、5-ジメチルアミノ-2-ペンタノール等が挙げられる。また化5の一般式で示されるアルコキシドとしては、上記アルコールのリチウム、ナトリウム、カリウム塩が例として挙げられる。

【0012】本発明において用いられる重合溶媒としては、特に制限はないが、例えば*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、*n*-ヘプタン等があり、なかでも*n*-ヘキサンが特に好ましい。重合条件は、-30~100℃、好ましくは0~90℃の温度、0~20気圧、好ましくは0~10気圧である。次いで反応率が十分上がった時点で、化5の一般式で示される化合物を過剰に添加し、重合反応を停止させるとともに、共重合体に導入されたシリル基と反応させる。反応を促進させるために、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基を用いてもよい。化5の一般式で示される化合物がすべてのシリル基と反応しない場合には、架橋を防ぐため、反応性の高い低級アルコール、例えばメタノール、エタノールを添加することもできる。さらに、未反応モノマー、溶媒を除去して、シリル基含有オレフィン系共重合体を得る。

【0013】得られたシリル基含有オレフィン系共重合体中の非共役ジエンの含量は、ヨウ素価として50以下であり、好ましくは5~40である。ヨウ素価が50を超えると耐オゾン性が劣り好ましくない。また、シリル基含有オレフィン系共重合体中の化6または化7の一般式で示されるシリル基含有不飽和化合物の含量は、0.5~5.0重量%、好ましくは1.0~3.0重量%である。0.5重量%未満では物理特性向上の効果が小さ

く、5.0重量%を越えると、シリカ系充填剤との反応が進みすぎ、共重合体が本来有するゴム特性を失い好ましくない。シリル基含有オレフィン系共重合体のムーニー粘度 ( $ML_{1+4}$ 、 $100^{\circ}C$ ) は10~200の範囲にあることが好ましく、より好ましくは20~100である。10未満では引張特性が劣り好ましくなく、200を越えると加工性が劣り好ましくない。シリル基含有オレフィン系共重合体にブレンド可能な他のゴムとしては、他のエチレン・プロピレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴムがあげられ、エチレン・プロピレンゴムが好ましい。

【0014】本発明における共重合体ゴム組成物は、必要に応じてパラフィン系プロセス油などの油展剤、その他種々の配合剤、加硫剤を配合して適宜用いることができる。またシリカ系充填剤にカーボンブラック等の充填剤を混合し用いることもできる。本発明における共重合体ゴム組成物は、その優れた特性を生かし、自動車用外装部品、ゴムホース、ゴムシート、防振ゴム等に幅広く利用できる。

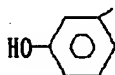
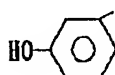
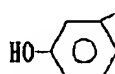
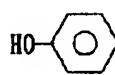
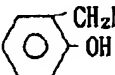
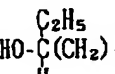
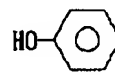
【0015】

【実施例】以下に実施例をあげ、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各種の測定は下記に拠った。プロピレン含量、1-ブテン含量、ヨウ素価は、赤外法により、予め求めておいた検量線をもとに算出した。シリル基含有モノマーの含量は、赤外スペクトルにおいて $1260\text{ cm}^{-1}$ 付近で観測される $-\text{Si}-\text{CH}_3$ の吸収に基き、予め検量線を作成し、赤外法により決定した。シリル基と3-ジエチルアミノ

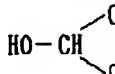
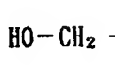
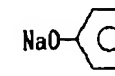
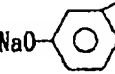
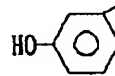
フェノールあるいはフェノールの反応により、ジエチルアミノフェノキシシランあるいはフェノキシシランが生成したことは、GPC-UV法により、フェノキシ基に基づくUVのピークが観測されることにより確認した。ムーニー粘度は、予熱1分、測定時間4分、温度 $100^{\circ}C$ で測定した。引っ張り特性は、JIS K 6301に準拠した。また、白色度はハンター比色光度計により測定した。

【0016】〔準備例1〕あらかじめ $\text{N}_2$ 置換した5リットルのセパラブルフラスコに精製したn-ヘキサン3リットルを仕込み、室温にてエチレン：プロピレン：水素=7：8：2（モル比）の混合ガスを予め溶解した。次いで、2-（5-ノルボルネニル）エチルジメチルクロシランを表1および表2に示した量、さらにエチルアルミニウムセスキクロライド ( $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ ) を9.0mmol添加した。次いで6.0mlのエチリデンノルボルネンをフィードポンプで徐々に添加しながら、0.9mmolの $\text{VOCl}_3$ を仕込み、重合反応を開始した。重合反応中もエチレンとプロピレンと水素の混合ガスを気相にフィードし、攪拌しながら $20^{\circ}C$ で重合を続けた。30分経過したところで、表1および表2に示した化5の一般式の化合物を添加した。10分後、表1および表2に示した量のトリエチルアミンを添加し、さらに20分攪拌した。次いで脱水メタノール10mlを添加した。得られた共重合体溶液に多量のメタノールを加え凝固させ、共重合体を得たのち、それを熱ロールで乾燥した。

【表1】

ポリマー	シリル基含有化合物添加量 (mmol)	化5の一般式の化合物とその添加量 (mmol)	トリエチルアミン添加量 (mmol)
A	9.0	 (45)	4.5
B	4.0	 (38)	3.8
C	18.0	 (53)	5.3
D	9.0	 (45)	4.5
E	9.0	 (45)	4.5
F	9.0	 (45)	4.5
G	9.0	 (45)	4.5

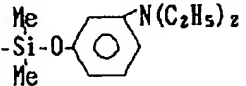
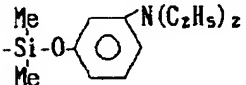
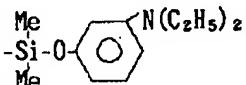
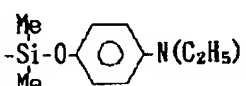
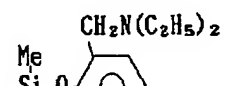
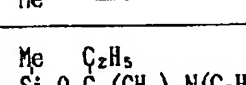
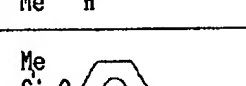
【表2】

ポリマー	シリル基含有化合物添加量 (mmol)	化5の一般式の化合物とその添加量 (mmol)	トリエチルアミン添加量 (mmol)
H	9.0	 (45)	4.5
I	9.0	 (45)	4.5
J	9.0	 (45)	4.5
K	9.0	 (45)	4.5
M	9.0	 (45)	4.5

得られた共重合体をポリマーA～G, J, Kとし、それぞれのプロピレン含量、ヨウ素価、ムーニー粘度、シリルモノマー含量を表3および表4に示す。また、同様の重合条件で、2-(5-ノルボルネニル)エチルジメチルクロルシランを9.0mmol添加し、30分経過後にイソプロピルアルコール、ベンジルアルコールを添加\*

\*し、重合停止して得られたサンプルをそれぞれポリマーH, Iとする。さらに、同様の重合条件で、シリル基含有モノマーを添加せず、30分経過後にメタノールを添加し、重合停止して得られたサンプルをポリマーLとする。

【表3】

ポリマー	シリル基	プロピレン 含量 (重量%)	ヨウ素価	ムーニー 粘度	シリル基含有 化合物の 含量(重量%)
A		42	15	66	2.2
B		44	14	66	1.1
C		44	15	63	6.9
D		43	14	64	2.1
E		42	16	65	2.2
F		43	15	64	2.3
G		42	16	64	2.3

【表4】

13

14

ポリマー	シリル基	加ヒン 含 量 (重量%)	ヨウ素価	ムーニー 粘 度	シリル含有 化合物の 含量(重量%)
H		43	14	70	2.0
I		41	16	69	2.1
J		43	15	63	2.0
K		42	14	63	1.9
L	なし	43	15	65	0
M		19 <sup>1)</sup>	15	21	1.9

1) 1-ブテン含量

【0017】〔準備例2〕あらかじめ窒素置換した5リットルのセバラブルフラスコに精製したn-ヘプタン3リットルを仕込み、室温にてエチレン：1-ブテン：水素＝8：1：2（モル比）の混合ガスを予め溶解した。30  
次いで2-（5-ノルボネニル）エチルジメチルクロロシランを表2に示した量、AlEt<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>とエチルアルミニウムジクロライド（AlEtCl<sub>2</sub>）をそれぞれ10mmol、5mmol添加した。次にエチリデンノルボネン6.0mlをフィードポンプで徐々に添加しながら、VOCl<sub>3</sub>とエチルアルコールとの反応物（モル比で1：1）を1.5mmol添加し、重合反応を開始した。重合反応中もエチレンと1-ブテンと水素の混合ガスを気相にフィードし、攪拌しながら、40℃で重合反応を継続した。30分経過したところで、表2 40  
に示した化5の一般式の化合物を添加した。10分後、表2に示した量のトリエチルアミンを添加し、さらに20分攪拌した。次いで脱水メタノール10mlを添加した。得られた共重合体溶液に多量のメタノールを加えて凝固させ、共重合体を得たのち、それを熱ロールで乾燥した。得られた共重合体をポリマーMとし、その1-ブテン含量、ヨウ素価、ムーニー粘度、シリルモノマー含量を表4に示す。

【0018】〔実施例1～14〕準備例で示したポリマーA、B、D～G、J～Mを表5の配合処方に従って混\*50

\*練りし、160℃で20分間、加硫した。物性評価の結果を表6に示す。

【表5】



【表6】

ポリマー	別 記
シリカ* <sup>1</sup>	別 記
酸化チタン	別 記
プロセスオイル* <sup>2</sup>	15
ステアリン酸	1
亜鉛華	5
ジエチレングリコール	1
促進剤 M * <sup>3</sup>	0.5
促進剤 T, * <sup>4</sup>	1.5
イオウ	1.5

10

- \*1 日本シリカ工業製ニブシルVN3(商品名)  
比表面積 240m<sup>2</sup>/g
- \*2 パラフィン系オイル
- \*3 メルカプトベンゾチアゾール
- \*4 テトラメチルチウラムモノスルフィド

20

17

18

	ポリマー (部)	シリカ (部)	酸化チタン (部)	100%伸長 時モジュラス (Kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	伸び (%)
実施例1	A (100)	50	0	24	157	350
実施例2	A (100)	40	10	23	155	360
実施例3	A (100)	40 <sup>*1</sup>	10	22	152	380
実施例4	A (100)	40 <sup>*2</sup>	10	21	155	350
実施例5	B (100)	40	10	19	130	550
実施例6	D (100)	40	10	22	148	370
実施例7	E (100)	40	10	23	151	340
実施例8	F (100)	40	10	20	141	430
実施例9	G (100)	40	10	24	147	320
実施例10	A (80) L (20)	40	10	21	142	420
実施例11	J (100)	40	10	23	145	330
実施例12	K (100)	40	10	24	153	350
実施例13	A (100)	80	10	20	130	400
実施例14	M (100)	40	10	34	173	700

\*1 レオロシールQS102(商品名) 徳山曹達製 比表面積 200m<sup>2</sup>/g\*2 レオロシールQS 30( " ) " " 300m<sup>2</sup>/g

【0019】〔比較例1～9〕準備例で示したポリマー \*示す。

A, C, H, I, Lを表5の配合処方に従い混練りし、 【表7】

160℃で20分間加硫した。物性評価の結果を表7に\*

19

20

	ポリマー (部)	シリカ (部)	酸化チタン (部)	100%伸長 時モジュラス (Kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)
比較例1	L (100)	40	10	16	110	800
比較例2	C (100)	40	10	30	138	260
比較例3	A (100)	10	10	18	85	500
比較例4	A (15) L (85)	40	10	18	120	640
比較例5	A (100)	40 <sup>*1</sup>	10	19	125	550
比較例6	A (100)	40 <sup>*2</sup>	10	20	143	460
比較例7	A (100)	40 <sup>*3</sup>	10	21	148	360
比較例8	H (100)	40	10	18	127	470
比較例9	I (100)	40	10	17	124	450

- \*1 カーブレックス#80(商品名) シオノギ製薬製 比表面積 90m<sup>2</sup>/g  
 \*2 レオロシールQS13(商品名) 徳山曹達製 比表面積 130m<sup>2</sup>/g  
 \*3 レオロシールQS38( " ) " " 380m<sup>2</sup>/g

【0020】〔実施例15～17〕準備例で示したポリマーGを表5の配合処方に従って混練りし、160℃で20分間加硫した。共重合体の着色性は、白色度により\*

\*決定した。白色度が大きいほど着色性に優れる。加硫物の引張特性および白色度を表8に示す。

【表8】

	ポリマー (部)	シリカ (部)	酸化チタン (部)	100%伸長 時モジュラス (Kgf/cm <sup>2</sup> )	引張強度 (Kgf/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	白色度 (%)
実施例15	G(100)	40	5	24	148	330	39
実施例16	G(100)	40	10	24	147	320	50
実施例17	G(100)	40	30	23	130	275	51

【0021】

【発明の効果】上記のごとく、本発明のエチレン系共重合体ゴム組成物は、従来のシリカ系充填剤を配合したオレフィン系共重合体に比べ優れた引張特性を有し、かつ※

※着色性にも優れる。従って、本発明のオレフィン系共重合体ゴム組成物は、自動車用外装部品、ホース類などに広くかつ有効に利用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成3年7月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

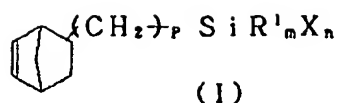
【補正方法】変更

【補正内容】

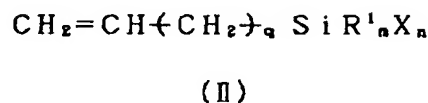
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 遷移金属化合物と有機金属化合物

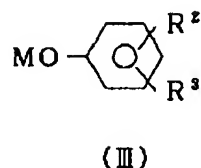
とからなる触媒を用いて、(a) オレフィン系モノマーを少なくとも二種類と、(b) 非共役ジエンと、(c) 【化1】



および/または



(ただし、 $\text{R}^1$  は炭素数1~20の炭化水素基、 $\text{X}$ は塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかのハロゲンであり、 $p$ は0~5の整数、 $q$ は1~20の整数、 $m$ は0~2の整数、 $n$ は1~3の整数である。また、 $m+n=3$ である。)の一般式で示されるシリル基含有不飽和化合物を共重合し、  
次いで、該共重合体を  
【化2】



(ただし、 $\text{M}$ は水素原子、またはリチウム、ナトリウム、カリウムのいずれかのアルカリ金属、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は上記 $\text{R}^1$ と同様、もしくは水素原子、三級アミノ基を含有する炭素数1~20の炭化水素基、あるいは三級アミノ基である。また、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ の炭素数の合計は3以上である。)の一般式で示される化合物と反応させて得られた、結合シリル基含有不

飽和化合物の含量が0.5~5.0重量%であるシリル基含有オレフィン系共重合体を少なくとも20重量%含むゴム成分100重量部に対して、(B)比表面積が160~350 $\text{m}^2/\text{g}$ であるシリカ系充填剤20~150重量部および(C)酸化チタン0~50重量部をそれぞれ配合したオレフィン系共重合体ゴム組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 本宮 祐二  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内